

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-126681

(P2000-126681A)

(43) 公開日 平成12年5月9日(2000.5.9)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	キーワード(参考)
B 0 5 D 7/24 1/26	3 0 1	B 0 5 D 7/24 1/26	3 0 1 F 4 D 0 7 5 Z

審査請求 未請求 請求項の数15 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平10-299372

(22) 出願日 平成10年10月21日(1998.10.21)

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 森田 壮一郎

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(72) 発明者 前之園 信也

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(74) 代理人 100103997

弁理士 長谷川 聡司

Fターム(参考) 4D075 A4G1 A4S2 B24Z B93Z

C809 DA04 EA02 EA06 EA13

EC01 EC07 EC35 EC53 EC54

(54) 【発明の名称】 ナノ粒子薄膜の作製方法

(57) 【要約】

【課題】 ナノ粒子薄膜中におけるナノ粒子のドメインサイズ制御を容易に制御することができるナノ粒子薄膜の作製方法、さらには高密度に集積・配列したナノ粒子の薄膜における集团的機能、つまりフォトルミネッセンス強度(以下「発光強度」と称する)を励起光の照射時間もしくは照射量の関数として増加あるいは増加及び記憶させることができる機能を発現させるためのナノ粒子薄膜の構造制御を可能とするナノ粒子薄膜の作製方法を提供する。

【解決手段】 フォトルミネッセンス強度(以下「発光強度」と称する)を励起光の照射時間もしくは照射量の関数として増加あるいは増加及び記憶させることができる機能を有する超微粒子(以下「ナノ粒子」と称する)の集合体からなる薄膜を固体基板上に形成する方法において、ナノ粒子を連続相が水相であり分散相が油相であるエマルションに分散させた分散液を固体基板上にインクジェットコーティングするナノ粒子薄膜の作製方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 フォトルミネッセンス強度（以下「発光強度」と称する）を励起光の照射時間もしくは照射量の関数として増加あるいは増加及び記憶させることができる機能を有する超微粒子（以下「ナノ粒子」と称する）の集合体からなる薄膜を固体基板上に形成する方法において、ナノ粒子を連続相が水相であり分散相が油相であるエマルジョンに分散させた分散液を固体基板上にインクジェットコーティングすることを特徴とするナノ粒子薄膜の作製方法。

【請求項2】 エマルジョン中のナノ粒子の含有量が0.01～10重量％である請求項1に記載のナノ粒子薄膜の作製方法。

【請求項3】 エマルジョンが、水、界面活性剤、有機化合物及びナノ粒子の分散用溶媒を含有するものである請求項1又は2に記載のナノ粒子薄膜の作製方法。

【請求項4】 エマルジョン中の有機化合物の量がナノ粒子の重量に対し1/10000以上である請求項3に記載のナノ粒子薄膜の作製方法。

【請求項5】 有機化合物が室温で固体である請求項3又は4に記載のナノ粒子薄膜の作製方法。

【請求項6】 インクジェットコーティングした後、大気中、 $-20 \sim 200^{\circ}\text{C}$ の温度で30分以上風乾する請求項1～5のいずれかに記載のナノ粒子薄膜の作製方法。

【請求項7】 発光強度を増加させる時間が $1 \times 10^{-11}$ 秒以上である請求項1～6のいずれかに記載のナノ粒子薄膜の作製方法。

【請求項8】  $77\text{K}$ 以上の温度における発光強度の記憶時間が1秒以上である請求項1～7のいずれかに記載のナノ粒子薄膜の作製方法。

【請求項9】 発光強度の増加率が初期の発光強度に対して1.1倍以上である請求項1～8のいずれかに記載のナノ粒子薄膜の作製方法。

【請求項10】 ナノ粒子が0.5～100nmの粒径を有するものである請求項1～9のいずれかに記載のナノ粒子薄膜の作製方法。

【請求項11】 ナノ粒子が無機化合物である請求項1～10のいずれかに記載のナノ粒子薄膜の作製方法。

【請求項12】 ナノ粒子が有機化合物である請求項1～10のいずれかに記載のナノ粒子薄膜の作製方法。

【請求項13】 ナノ粒子が金属酸化物である請求項1～10のいずれかに記載のナノ粒子薄膜の作製方法。

【請求項14】 ナノ粒子が半導体である請求項1～10のいずれかに記載のナノ粒子薄膜の作製方法。

【請求項15】 請求項1～14のいずれかに記載の作製方法により得られる薄膜の膜厚がナノ粒子直径 $\sim 1\text{nm}$ であるナノ粒子薄膜。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はナノ粒子薄膜の作製方法に関する。詳しくは、励起光を照射するとフォトルミネッセンス強度が増加する現象と、光照射せずに暗所にて長時間保存した後再び光照射すると保存前のフォトルミネッセンス強度を示す、つまり記憶しているという機能（併せて以下「TDLM」(Time Dependent Luminescence and Memory)と称する)を有するナノ粒子薄膜の作製方法に関する。

【0002】

- 10 【従来の技術】近年、ナノメートルサイズの超微粒子を用いた発光素子／媒体および光プロセッシング素子／媒体等の各種素子が研究されている。このような超微粒子の素子への応用のためには、固体基板上への超微粒子の膜もしくは層の堆積によって得られる高密度集積が重要である。この超微粒子が高密度に集積した薄膜は、具体的には発光素子(LED) (Alivisatos et al.)、光変換素子 (Greenham, N. C., et al., Phys. Rev. B, 54, 17628 (1996))、超高速ディテクター (Bhargava)、エレクトロルミネッセンス・ディスプレイおよびパネル (Bhargava, Alivisatos et al.)、ナノ構造メモリ素子 (Chen et al.)、ナノ粒子配列からなる多色デバイス (Dushkin et al.) 等への応用が報告されている。

20 【0003】一方、配向性の優れた無機化合物薄膜の形成方法として、分子線エビタキシー法(MBE)、クラスターイオンビーム法、イオンビーム照射真空蒸着法、化学気相成長法(CVD)、物理気相成長法(PVD)、液相エビタキシー法(LPE)等が知られている。また有機化合物薄膜の形成方法として、ラングミュア・プロジェット法(LB法)等が知られている。一般に墨ドットと呼ばれるものは、前記したMBE法などの真空装置を用いて高真空中で昇華させた原料物質が固体基板上で自己組織的にドットを形成する過程を利用して作製することができる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら上記のような方法ではドット間の距離の制御やサイズ分布の制御は困難であり、所望の構造に制御するためには多大なコストがかかるという問題がある。本発明は、上記実情に鑑みてなされたものであり、ナノメートルサイズの超微粒子（以下「ナノ粒子」と称する）をコロイド化学的な手法によって合成し、合成されたナノ粒子を含有するエマルジョンを固体基板上にインクジェットコーティングすることによって、真空を必要とせずにサイズ分布制御および粒子ドメインサイズを容易に制御することができ（例えばエマルジョン中の界面活性剤の濃度を変える等の方法がある）、かつ塗布する粒子を無駄にすることなく効率的にナノ粒子薄膜を製造することのできる方法を提供することを目的とするものである。

【0005】

50 【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記の目

的を達成すべく鋭意検討を重ねた結果、ナノ粒子を含有するエマルジョンを特定の方法により固体基板上にコーティングすることにより、ナノ粒子薄膜の構造を容易に制御することのできる、さらには上記TDLM機能を発現することのできるナノ粒子薄膜を作製可能となることを見出し本発明に到達した。

【0006】即ち本発明の要旨は、フォトルミネッセンス強度（以下「発光強度」と称する）を励起光の照射時間もしくは照射量の関数として増加あるいは増加及び記憶させることができる機能を有する超微粒子（以下「ナノ粒子」と称する）の集合体からなる薄膜を固体基板上に形成する方法において、ナノ粒子を連続相が水相であり分散相が油相であるエマルジョンに分散させた分散液を固体基板上にインクジェットコーティングすることを特徴とするナノ粒子薄膜の作製方法、に存する。

【0007】

【発明の実施の形態】以下、本発明につき更に詳細に説明する。本発明における上記TDLM機能は、ナノ粒子の集合体を有する薄膜を用いた場合、該薄膜が室温かつ空気に触れた状態で、ナノ粒子の薄膜上の励起光が照射された領域からのフォトルミネッセンス（発光）強度が照射時間（照射量）の関数として初期の強度に対して数倍まで増加するというものである。このことによりナノ粒子薄膜上の励起光照射領域と非照射領域のフォトルミネッセンス強度の相違（コントラスト）から任意のイメージ（像）を該ナノ粒子薄膜上に形成できる。このような光メモリ効果は、様々な塗布方法によって固体基板上に作製されたナノ粒子薄膜中で相互にナノ粒子が近接した多粒子系の本質的物性である。ナノ粒子薄膜の厚さ、固体基板の材料物質、励起光強度や照射方式（連続的または断続的）などを変えることによってナノ粒子薄膜からのフォトルミネッセンス（発光）強度を制御することが可能である。

【0008】本発明において発光強度を増加させる時間は、通常3時間以下、好ましくは、 $1 \times 10^{-11}$  秒～1時間程度であり、発光強度の増加率は初期の発光強度に対し、通常、1.1倍以上、好ましくは2～100倍程度である。また、発光強度の記憶時間は77K以上の温度において1秒以上、好ましくは1時間以上である。

【0009】本発明において対象となる用いるナノ粒子としては、通常、粒径が0.5～100nm、好ましくは0.5～50nm、さらに好ましくは1～10nmの微粒子が挙げられる。この粒径が大き過ぎるとバルクの性質となってしまう、小さ過ぎると原子または分子そのものとなってしまう。ナノ粒子の種類としては、特に限定されず所定サイズの微粒子であればよいが、例えば、CuC<sub>1</sub>等のI-VII族化合物半導体、CdS、CdSe等のII-VI族化合物半導体、InAs等のIII-V族化合物半導体、及びIV族半導体のような半導体結晶、TiO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>、S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等の金属酸化物、蛍光体、フ

ラーレン、デンドリマー等の有機化合物、フタロシアン、アゾ化合物等の有機化合物からなるもの、またはそれらの複合材料等が挙げられる。

【0010】なお、本発明の目的を損なわない範囲で、これらナノ粒子の表面を化学的あるいは物理的に修飾しても良く、また界面活性剤や分散安定剤や酸化防止剤などの添加剤を加えても良い。このようなナノ粒子はコロイド化学的な手法、例えば逆ミセル法(Lianos, P. et al., Chem. Phys. Lett., 125, 299 (1986))やホットソープ法(Peng, X. et al., J. Am. Chem. Soc., 119, 7019 (1997))によって合成することができる。

【0011】本発明は上記ナノ粒子を連続相が水相であり分散相が油相であるエマルジョン(O/Wエマルジョン)に分散させた分散液を固体基板上にインクジェットコーティングすることによりナノ粒子薄膜を作製する。この方法により、分散液中のナノ粒子の濃度や界面活性剤の濃度を変化させることによってナノ粒子薄膜の膜厚を制御することができる。

【0012】上記水相は水を主体とするが、水に水溶性有機溶剤を添加して用いてもよい。水溶性有機溶剤としてはエチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール（#200、#400）、グリセリン、前記グリコール類のアルキルエーテル類、N-メチルピロリドン、1,3-ジメチルイミダゾリノン、チオシグリコール、2-ピロリドン、スルホラン、ジメチルスルホキシド、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、エタノール、イソプロパノール等が挙げられる。水性分散媒体中の水溶性有機溶剤の使用量は、通常30重量%以下が好ましく、さらには20重量%とするのがより好ましい。

【0013】分散液中のナノ粒子の含有量は、所望の膜（層）構造または粒子配列構造及び膜（層）厚により異なるが分散液の全重量に対し、通常0.01～10重量%の範囲で用いられるが、0.05～1重量%の範囲とするのがより好ましい。ナノ粒子の含有量が少な過ぎると上記TDLM機能を十分に発現することが出来なくなる可能性があり、逆に多過ぎるとインクジェットコーティングの際の吐出安定性が損なわれる。

【0014】また本発明方法においてはインクジェットコーティングに用いる分散液中に、界面活性剤、及びナノ粒子の分散用溶媒を共存させるのが好ましい。前記界面活性剤としては、公知の界面活性剤、例えばアニオン系界面活性剤（ドデシルスルホン酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ラウリル酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルエーテルサルフェートのアンモニウム塩など）、ノニオン系界面活性剤（ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエー

テル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシエチレンアルキルアミドなど）が挙げられ、これらを単独または二種以上混合して用いることができる。界面活性剤の量はインクの全重量に対し、通常、0.1～30重量%の範囲で用いられるが、5～20重量%の範囲とするのがより好ましい。界面活性剤がこの範囲より少な過ぎると水性分散体中で油水分離が生じ、均一なコーティングが出来ない場合がある。逆にこの範囲より多過ぎると水性分散媒体の粘度が高くなりすぎる傾向がある。

【0015】前記ナノ粒子の分散用溶媒としては、通常トルエン、ヘキサン、ピリジン、クロロホルムなどの液体であり、揮発性であることが望ましい。分散用溶媒の量は通常、0.1～20重量%程度の範囲で用いられるが、1～10重量%の範囲がより好ましい。分散用溶媒がこの範囲より少な過ぎると水性媒体中に含有させることのできる超微粒子の量が少なくなる。逆にこの範囲より多過ぎると水性分散媒体中で油水分離が生じる場合がある。

【0016】さらに、分散液中に有機化合物を溶解させておくこともできる。このような有機化合物としては、トリオクチルホスフィンオキシド（TOPO）、チオフェノール、フォトクロミック化合物（スピロピラン、フルグド等）、電荷移動型錯体、電子受容性化合物等が挙げられ、高温で固体であるものが好ましい。この場合、分散液中の前記有機化合物の量は、ナノ粒子の重量に対し、1/10000以上、好ましくは1/1000～10倍程度である。

【0017】なお本発明の目的を損なわない範囲で、前記懸濁液に界面活性剤や分散安定剤や酸化防止剤などの添加剤、またはポリマー、塗布・乾燥過程でゲル化する材料などのバインダーを加えても良い。本発明中において用いられる固体基板としては、通常、ポリマー、紙などの有機、またはガラス、金属、金属酸化物、シリコン、化合物半導体などの無機の固体物質である。TDL M機能を有するナノ粒子薄膜の本来の発光を保持する目的のためには、ナノ粒子の発光波長帯域にまたはその付近に顕著な発光を示さない材料物質であることが好ましい。なお本発明の目的を損なわない範囲で、該固体基板表面を親水性や親水性に表面改質することもできる。

【0018】インクジェットコーティング終了後は、通常、常法により乾燥を行う。本発明においては、例えば、先ず大気圧中において、-20～200℃、好ましくは0～100℃程度で1時間以上、好ましくは3時間以上風乾し、その後必要に応じて減圧乾燥を行っても良い。この際の減圧度は $1 \times 10^1$  Pa以下であればよいが、好ましくは $1 \times 10^0$  Pa以下程度であり、温度は \*

\*通常-20～200℃、好ましくは0～100℃である。また、減圧時間は1～24時間程度である。

【0019】上記の方法により得られるナノ粒子薄膜の厚さは特に限定されるものではないが、通常、ナノ粒子の直径～1 mm、好ましくはナノ粒子の直径～100 μm程度である。また、ナノ粒子薄膜内において、ナノ粒子はある程度以上の密度で存在するのが好ましい。その意味からナノ粒子の集合体における個々のナノ粒子間の平均粒子間距離は、通常粒子直径の10倍以内の範囲であり、さらには粒子直径の2倍以内の範囲であることが好ましい。この平均粒子間距離が大き過ぎるとナノ粒子は集団的機能を示さなくなる。

【0020】本発明においては固体基板上にあらかじめパターンニング（例えば親水性・疎水性表面によるパターン）を施しておくことによって上述したようなナノ粒子薄膜の幾何学形状を任意に制御することも可能である。本発明の作製方法により得られるパターンニングされた、もしくはされていない（一様な）ナノ粒子薄膜は前述のような著しいTDL M効果を示す。適当な波長の光によってナノ粒子薄膜を（連続的または断続的に）励起することによって、膜からのフォトルミネッセンス強度は励起光照射時間の関数として増加していく。特別な処理を施すことなく膜上の励起光照射領域の増加したフォトルミネッセンス強度は室温で少なくとも数時間保持される。光や熱的、電氣的、化学的、磁氣的、機械的などの外場を与えることによって増加したフォトルミネッセンス強度を減少させる（消去する）ことも可能である。さらには膜厚、固体基板の材料物質、励起光強度や照射方式（連続的または断続的）などを変えることによってナノ粒子膜からのフォトルミネッセンス強度を制御することが可能である。このようなナノ粒子薄膜は、各種素子、具体的には、情報記録媒体、ディスプレイ、撮像素子、画像処理素子、メモリ性複写、積分型光センサ、マルチチャネルプロセッサなどに応用することができる。

【0021】

【実施例】以下に実施例により本発明の具体的な態様を更に詳細に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、これらの実施例によって限定されるものではない。

【0022】実施例1

（記録液の調製）平均粒径3.4 nmのCdSeナノ粒子11.1 mgを0.5130 gのクロロホルムに分散させた。この液に1502.5 mgのドデシルスルホン酸ナトリウム及び9530 mgのイオン交換水を加え約5分間振盪し、ナノ粒子含有エマルジョンを調製した。

【0023】

【表1】

ナノ粒子含有エマルジョンの組成	使用量（重量部）
平均粒径34 ÅのCdSeナノ粒子	0.1
ドデシルスルホン酸ナトリウム	13.0

7  
クロロホルム  
イオン交換水  
合 計

4.4  
82.5  
100.0

【0024】（インクジェット法による薄膜の作製）上記実施例に記された方法で得られたナノ粒子含有エマルジョンを用いて、インクジェットプリンター（ヒューレット・パッカード社製品、商品名DeskWriter 660C）で三菱化学（株）製インクジェットプリンター用OHPフィルム Model Number MC701に12.6cm×6.1cmのベタ印字でインクジェットコーティングを行った。

【0025】（フォトルミネッセンスの測定）上記の方法で作製されたOHPシート上のナノ粒子薄膜を室温、暗所にて24時間保存し、乾燥させた。発光を強調するためにベタ印字されている部分を3cm×3cmに4枚切り取り、重ね合わせフォトルミネッセンス（以下PLと略記する）を測定した。重ね合わせたのは、PLピークを強調するためである。このPLのプロファイルを図1に示す。波長555nm付近にCdSe超微粒子による発光が確認され、良好な印字が出来ていることが判る。波長535nm及び波長600nmのピークは、CdSeをコロイド化学的手法で合成する際用いられたキ\*

\* ヲッピング剤であるトリオクチルホスフィンオキサイドの分子性振動によるものである。

【0026】（TDL現象の確認）上記CdSeナノ粒子を含有した薄膜に波長400nmの励起光を1時間連続照射した後、再びPLスペクトルを測定したところ、PL強度が増加し、TDL現象が確認された。これを図2に示す。

【0027】

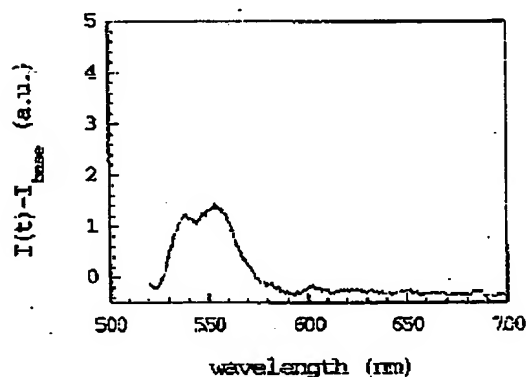
【発明の効果】本発明の方法によれば、MBE法のような真空を必要とすることなく、粒子ドメインサイズ等が容易に制御されたナノ粒子薄膜を作製することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】インクジェット法によりOHPフィルムの上に形成された半導体ナノ粒子薄膜の発光スペクトル。

【図2】インクジェット法によりOHPフィルム上に形成された半導体ナノ粒子薄膜にさらに波長400nmの励起光を1時間照射した後の発光スペクトル。

【図1】



【図2】

